

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09143357 A
(43) Date of publication of application: 09.06.1997

(51) Int. Cl C08L 69/00
C08K 5/521, C08L 27/18, C08L 63/00, C08L 67/00

(21) Application number: 07325085
(22) Date of filing: 20.11.1995

(71) Applicant: NIPPON G II PLAST KK
(72) Inventor: RIYUU CHIYOUHOU
ITOI HIDEYUKI

(54) FLAME-RETARDANT POLYCARBONATE
RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flame-retardant polycarbonate resin composition which has high flowability and can give a molding having a high modulus, a high HDT and good appearance, exhibiting excellent flame retardancy and suited for thin-wall moldings.

SOLUTION: This flame-retardant polycarbonate resin composition comprises 5-50 pts.wt. liquid crystal polymer (A), 90-40 pts.wt. polycarbonate polymer (B), 2-20 pts.wt. flame retardant (C) and 0.11.0 pts.wt. polytetrafluoroethylene. It is particularly preferable that component B is obtained by melt-polymerization of an aromatic dihydroxy compound with a carbonic diester and having an equivalent ratio of the phenolic terminals to the nonphenolic terminals of 1/19 or above.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-143357

(43)公開日 平成9年(1997)6月3日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 69/00	L P R		C 08 L 69/00	L P R
C 08 K 5/521	K K M		C 08 K 5/521	K K M
C 08 L 27/18	L G E		C 08 L 27/18	L G E
63/00	N H R		63/00	N H R
67/00	L P E		67/00	L P E
審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全11頁)				

(21)出願番号 特願平7-325085

(22)出願日 平成7年(1995)11月20日

(71)出願人 390000103

日本ジーイープラスチックス株式会社
東京都中央区日本橋浜町2丁目35番4号

(72)発明者 劉長峰

栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2 日本ジーイ
ープラスチックス株式会社内

(72)発明者 糸井秀行

栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2 日本ジーイ
ープラスチックス株式会社内

(54)【発明の名称】 難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 高い流動性、高弾性率、高HDT、及び良外観に加えて優れた難燃特性を発揮する、薄肉用途に適する難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 A) 液晶ポリマー 5~50重量部と、
B) ポリカーボネート樹脂 90~40重量部、 C)
難燃剤 2~20重量部、ポリテトラフルオロエチレン

0.1~1.0重量部と、を含む難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物である。ここに、成分B) ポリカーボネート樹脂が、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの溶融重合によって得られたものであり、かつそのフェノール性末端基(I)と非フェノール性末端基

(II)との当量比が、1/19以上であるポリカーボネート樹脂であると特に好ましい結果が得られる。

1

【特許請求の範囲】

- 【請求項1】 A) 液晶ポリマー 5~50重量部
と、
B) ポリカーボネート樹脂 90~40重量
部と、
C) 難燃剤 2~20重量
部と、
D) ポリテトラフルオロエチレン 0.1~1.
0重量部と、
を含むことを特徴とする、難燃性ポリカーボネート系樹
脂組成物。

【請求項2】 上記B) ポリカーボネート樹脂が、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの溶融重合により得られたものであり、かつそのフェノール性末端基(I)と非フェノール性末端基(II)の当量比(I)/(II)が、1/19以上であるポリカーボネート樹脂であることを特徴とする、請求項1に記載の難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項3】 上記C) 難燃剤が、a) フォスフェート化合物、b) ブロム化エポキシ、c) ブロム化ポリカーボネートの群から選ばれた1種またはそれ以上の組み合わせであることを特徴とする、請求項1または2のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリカーボネートと液晶ポリマーと用いた難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物に関し、特に通常のポリカーボネート系樹脂組成物に比して、高流動性、良好な耐衝撃強度、並びに、良好な弾性率が得られ、特に薄肉ハウジング用途に適する難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物に関する。

【0002】 このような組成物は、フェノール性末端基を有する特定のポリカーボネートを包含しており、このフェノール性末端基によって液晶ポリマーとの相溶性が改善され、その結果上述のような特性の優れたポリカーボネート系樹脂組成物が得られる。

【0003】

【従来の技術】 芳香族ポリカーボネート樹脂は、耐熱性、耐衝撃性、機械的強度に優れ、高機能性樹脂、すなわちエンジニアリングプラスチックとして広く普及している。しかし、ポリカーボネートの処理温度が高く、したがって流動性が劣る欠点がある。そのため、高流動性ならびに高弾性率を得ることのできる、液晶ポリマーと

2

のブレンドを行なうことが知られている。

【0004】 芳香族ポリカーボネート(PC)と液晶ポリマーとのブレンドは、例えば同一出願人にかかる特許出願(特願平4-359735号)や特許出願(特願平6-74017号)において開示されている。

【0005】 これら先行技術に開示される内容では、流動性の良好なバランス、高弾性率並びに高HDTが得られ、したがって、ノート型パソコン、ペン書きコンピュータ、ハンディホンなどの薄肉ハウジング用途に適するものが得られている。

【0006】 しかしながら、ポリカーボネートと液晶ポリマーによるポリマーブレンドは、例えば小型携帯用装置類の薄肉ハウジングやケース等においては、まだ改良の余地がある。

【0007】

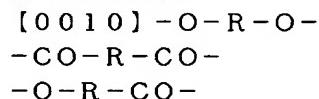
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、特定の難燃剤を配合することにより、高流動性、高弾性率、高HDT、及び良外観に加えて優れた難燃特性を發揮する、薄肉用途に適する難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の課題は、A) 液晶ポリマー 5~50重量部と、

- B) ポリカーボネート樹脂 90~40重量部と、
C) 難燃剤 2~20重量部と、
D) ポリテトラフルオロエチレン 0.1~1.0重量部と、を含む、難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物によって解決される。

【0009】 本発明における成分(A)の液晶ポリマーとしては、サーモトロピック液晶ポリエステルが好適に使用することができ、組成物の特性改善に効果がある5~50重量部が配合される。例えば、以下の構造を有するセグメントを含むポリエステルの群より選択することができる。



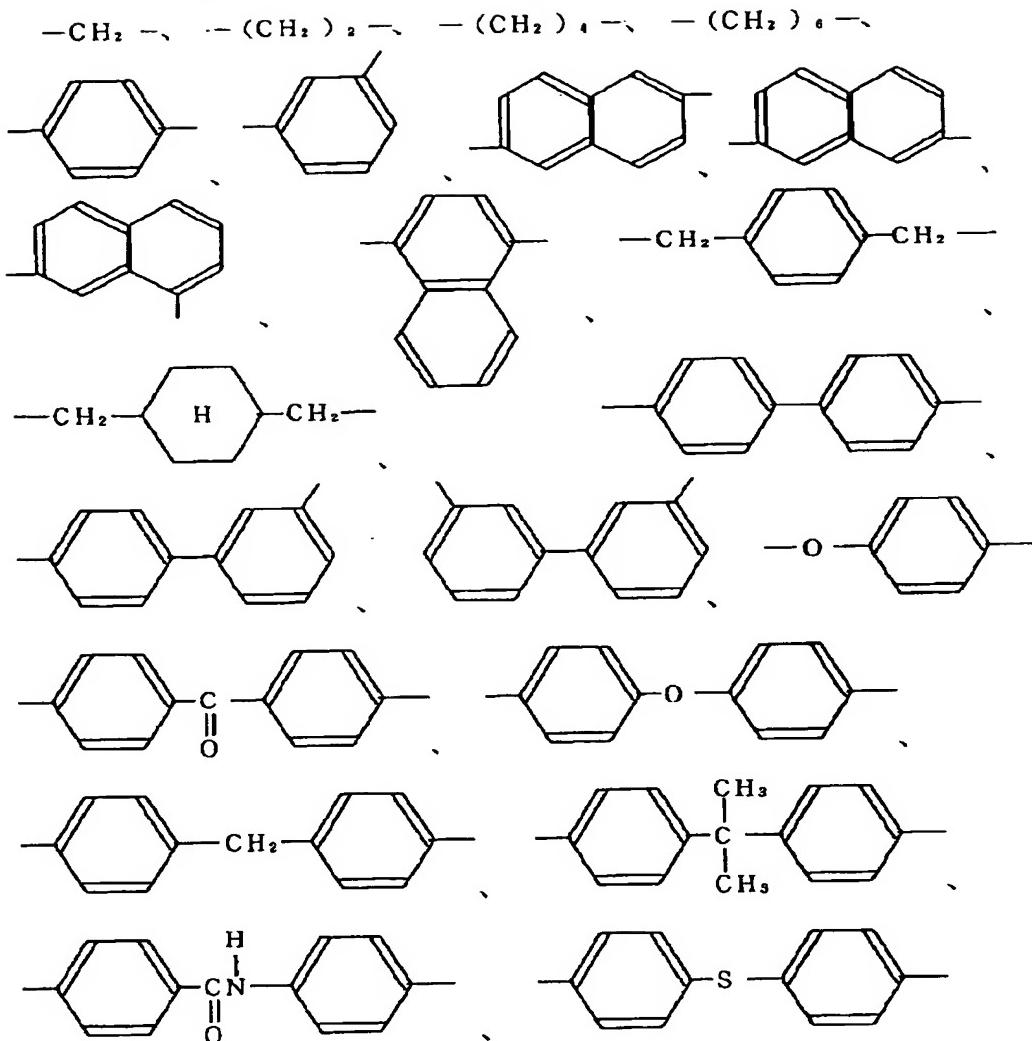
40 ここでRは、それぞれ下記(化1)の群より選択することができる。

【0011】

【化1】

3

4

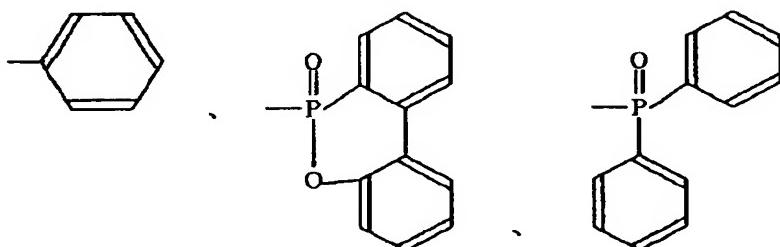


【0012】また、上記Rにおける芳香環、脂肪族基、脂環族基等は、下記(化2)の群より選択される置換基によって置換されていてもよい。

*
-Br、-Cl、-COOH、-CONH₂、-CH₃、

-C(CH₃)₃、

* 【0013】
【化2】

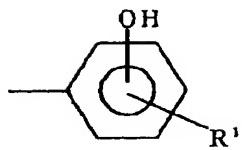


【0014】本発明における成分(B)のポリカーボネート樹脂は、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの溶融重合により得られたものであり、かつそのフェノール性末端基(I)および非フェノール性末端基(II)の当量比(I)/(II)が1/19以上であり、好ま

しくは1/10以上であり、特に好ましくは1/5以上である。該比が1/19未満では、サーモトロピック液晶ポリエステルとの相溶性が改善されず層剥離が起こり、機械的強度が低下するため好ましくない。

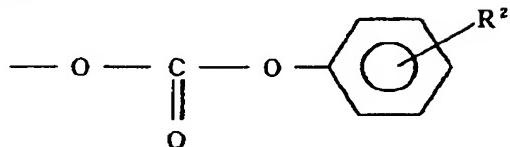
【0015】また、好ましくは上記フェノール性末端基

(I) が次式
【0016】
【化3】



及び非フェノール性末端基 (II) が次式

【0017】
【化4】



で示される。ここで上記両式中、R¹、R²、はそれぞれ独立して水素原子、炭素数20個以下の直鎖または分岐の、非置換のまたはハロゲン原子好ましくはフッ素、塩素、臭素原子で置換されたアルキル基を示す。

【0018】上記ポリカーボネートの末端基の当量比の調整は、溶融重合によりポリカーボネートを製造する際に、原料である芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルのモル比を変える事によって容易に実施することができる。

【0019】例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物としてビスフェノールA、炭酸ジエステルとしてジフェニルカーボネートを用いたときは、ポリカーボネートの末端基はビスフェノールAに由来するフェノール性残基、及びジフェニルカーボネートに由来するフェニル基であり、ビスフェノールAのモル比を大きくすると、生成するポリカーボネート中のフェノール性末端基(I)及び非フェノール性末端基(II)の当量比(I)/(II)が大となる。

【0020】また、本発明のポリカーボネートは分岐していても良い。そのような分岐ポリカーボネートは、多官能性芳香族化合物をジフェノール及び/またはカーボネート先駆体と反応させることにより、分枝した熱可塑性ランダム分岐カーボネートとして得られる。

【0021】従来一般に使用されているポリカーボネート、特にビスフェノールAなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを反応させる方法(特に界面法)により得られたポリカーボネートにおいては、フェノール性末端基(I)及び非フェノール性末端基(II)の当量比(I)/(II)は1/19未満であり好ましくない。

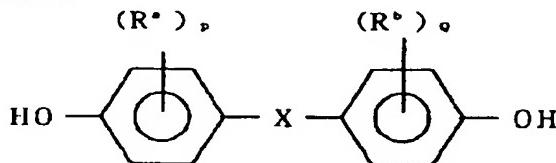
【0022】本発明のポリカーボネートを製造する方法自体は公知であり、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルの溶融状態でのエステル交換反応によりポリカーボネートを合成する方法である。

【0023】芳香族ジヒドロキシ化合物に特に制限はない

く、種々の公知のものを使用することができる。例として、以下の式

【0024】

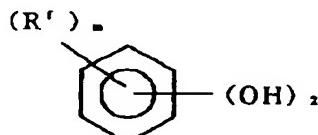
【化5】



(ここで、R¹およびR²は夫々独立して、ハロゲンまたは一価の炭化水素基であり、Xは-C(R¹)(R²)、-C(=R¹)-、-O-、-S-、-SO-または-SO₂-であり、R³およびR⁴は夫々独立して水素原子または一価の炭化水素基であり、R⁵は二価の炭化水素基であり、p及びqは夫々独立して0~4の整数を表す。)で示される化合物、例えば、ビス(4ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4ヒドロキシフェニル)ブロパン、2,2-ビス(4ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4ヒドロキシ-1-メチルフェニル)ブロパン、1,1-ビス(4ヒドロキシ-1-ブチルフェニル)ブロパン、2,2-ビス(4ヒドロキシ-3-ブロモフェニル)ブロパンなどのビス(ヒドロキシアリール)アルカン類；1,1-ビス(4ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-(4ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類；4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類；4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルスルフィドなどのジヒドロキシジアリールスルフィド類；4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシジアリールスルホキシド類；4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホンなどのジヒドロキシジアリールスルホン類等を挙げる事ができるが、これらに限定されない。これらの内で、特に2,2-ビス(4ヒドロキシフェニル)ブロパンが好ましく用いられる。上記以外にも、芳香族ジヒドロキシ化合物として、次の一般式

【0025】

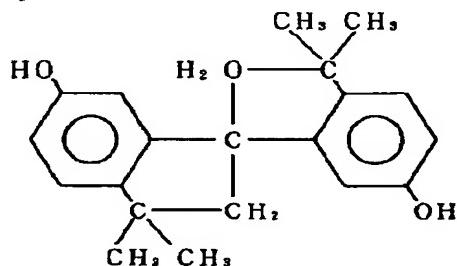
【化6】



(ここで、R'は夫々独立して、炭素数1～10個の炭化水素基もしくはそのハロゲン化合物またはハロゲン原子であり、mは0～4の整数である。)で示される化合物、例えばレゾルシン、および3-メチルレゾルシン、3-エチルレゾルシン、3-プロピルレゾルシン、3-ブチルレゾルシン、3-t-ブチルレゾルシン、3-フェニルレゾルシン、3-クミルレゾルシン、2,3,4,6-テトラフルオロレゾルシン、2,3,4,6-テトラブロムレゾルシン等の置換レゾルシン；カテコール；ハイドロキノン、及び3-メチルハイドロキノン、3-エチルハイドロキノン、3-ブロビルハイドロキノン、3-ブチルハイドロキノン、3-t-ブチルハイドロキノン、3-フェニルハイドロキノン、3-クミルハイドロキノン、2,3,5,6-テトラメチルハイドロキノン、2,3,5,6-テトラ-t-ブチルハイドロキノン、2,3,5,6-テトラフルオロハイドロキノン、2,3,5,6-テトラブロムハイドロキノンなどの置換ハイドロキノン等、及び、次式

【0026】

【化7】



で表される2,2,2',2'-テトラヒドロ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビー[1H-インデン]-7,7'-ジオール等を用いることもできる。

【0027】これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は、単独で用いてもよく、また、二種以上を組み合わせて用いても良い。

【0028】炭酸ジエステルにも特に制限はなく、例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシカルボネートなどが挙げられるが、これらに限定されない。好ましくは、ジフェニルカーボネートを使用する。

【0029】これら炭酸エ斯特ルもまた、単独で用いてもよく、また、二種以上を組み合わせて用いても良い。

【0030】上記炭酸ジエステルは、ジカルボン酸またはジカルボン酸エ斯特ルを含有していても良い。ジカルボン酸およびジカルボン酸エ斯特ルの例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニルなどの芳香族ジカルボン酸類；コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、スペリ

ン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカン二酸、ドデカン二酸、セバシン酸ジフェニル、デカン二酸ジフェニル、ドデカン二酸ジフェニルなどの脂肪族ジカルボン酸類；シクロプロパンジカルボン酸、1,2-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,2-シクロペンタジカルボン酸、1,3-シクロペンタジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、シクロプロパンジカルボン酸ジフェニル、1,2-シクロブタンジカルボン酸ジフェニル、1,3-シクロペンタジカルボン酸ジフェニル、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジフェニル、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸ジフェニル、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸ジフェニルなどの脂環族ジカルボン酸類を挙げる事ができる。

【0031】これらジカルボン酸またはジカルボン酸エ斯特ルは、単独で用いられてもよく、また、二種以上組み合わせて用いられても良い。ジカルボン酸またはジカルボン酸エ斯特ルは、上記炭酸ジエ斯特ルに、好ましくは50モル%以下、更に好ましくは30モル%以下の量で含有される。

【0032】ポリカーボネットを製造する際に、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエ斯特ルと共に、1分子中に3個以上の官能基を有する多官能性化合物を使用する事もできる。これら多官能性化合物としては、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有する化合物が好ましく、特にフェノール性水酸基を3個含有する化合物が好ましい。

【0033】好ましい化合物の具体例としては、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2',2"-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ジイソプロピルベンゼン、 α -メチル- α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,4-ジエチルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、フロログリシン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン-2、1,3,5-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、2,2-ビス-[4,4-(4,4'-ジヒドロキシフェニル)-シクロヘキシル]-ブロバン、トリメリット酸、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸などが挙げられる。

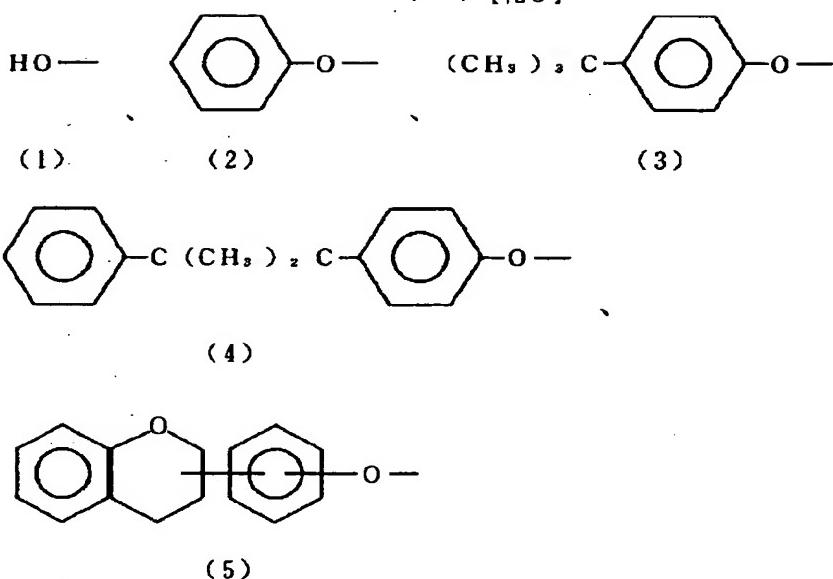
【0034】特に好ましくは、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼンなどを使用する。多官能性化合物は、芳香族ジヒドロキシ化合物1モリに対して、好ましくは0.03モル以下、より好ましくは0.001～0.02モル、特に好ましくは0.001～0.01モルの量にて用いられる。

【0035】また、ポリカーボネットを製造する際に、生じるポリカーボネットに、次式

【0036】

9

(6)

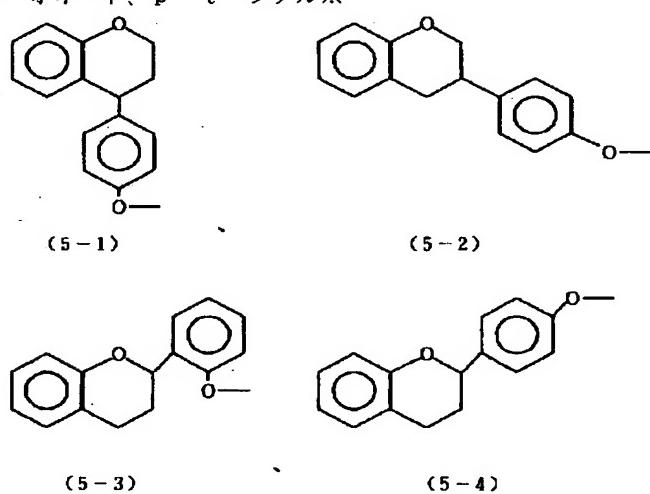


(ここで、芳香族環またはクロマニル基は、ハロゲンまたは炭素数1～9のアルキル基で置換されても良い。)の末端基の一以上を導入し得る化合物をさらに用いることができる。(1)で表される水酸基を導入し得る化合物としてビスフェノールA等のジオール化合物が挙げられる。また、(2)で表されるフェノキシ基を導入し得る化合物としてフェノール、ジフェニルカーボネート等を；(3)で表すp-t-ブチルフェノキシ基を導入し得る化合物としてp-t-ブチルフェノール、p-t-ブチルフェニルフェニルカーボネート、p-t-ブチル※

※フェニルカーボネート等を；(4)で表されるp-クミルフェノキシ基(p-フェニルイソプロピルフェノキシ基)を導入し得る化合物としてp-クミルフェノール、p-クミルフェニルフェニルカーボネート、p-クミルフェニルカーボネート等を、それぞれ挙げることができる。上記式中の(5)で表されるクロマニルフェノキシ基としては、次式

【0037】

【化9】



の様なクロマニルフェノキシ基等を挙げることができ。 (5-1)で表される基を導入し得る化合物として2,2,4-トリメチル-4-(4-ヒドロキシフェニル)クロマン、2,2,4,6-テトラメチル-4-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)クロマン、2,3,4-トリメチル-2-エチル-4-(3-ノニル-4-ヒドロキシフェニル)-7-ノニル-クロマン、2,2,4-トリメチル-4-(3,5-ジエチル-4-ヒド

ロキシフェニル)-6-エチルクロマン、2,2,4,6,8-ペンタメチル-4-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)クロマン、2,2,4-トリエチル-3-メチル-4-(4-ヒドロキシフェニル)クロマン、2,2,4-トリメチル-4-(3-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル)クロマン、2,2,4-トリメチル-4-(3-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル)-6-ブロモクロマン、2,2,4-トリメチル-4-(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシ

11

フェニル) -6-ブロモクロマン、2,2,4-トリメチル-4-(3,5-ジブロモ-4ヒドロキシフェニル) -6,8-ジブロモクロマン等を挙げることができ、このうちでは特に、2,2,4-トリメチル-4-(4ヒドロキシフェニル)クロマンが好ましく；(5-2)で表される基を導入し得る化合物として2,2,3-トリメチル-3-(4ヒドロキシフェニル)クロマン、2,2,3,6-テトラメチル-3-(3,5-ジメチル-4ヒドロキシフェニル)クロマン、2,3,4-トリメチル-2-エチル-3-(3ノニル-4ヒドロキシフェニル) -7-ノニル-クロマン、2,2,3-トリメチル-3-(3,5-ジエチル-4ヒドロキシフェニル) -6-エチル-クロマン、2,2,3,6,8-ペンタメチル-3-(3,5-ジメチル-4ヒドロキシフェニル)クロマン、2,2,3-トリエチル-3-メチル-3-(4ヒドロキシフェニル)クロマン、2,2,3-トリメチル-3-(3-ブロモ-4ヒドロキシフェニル) -6-ブロモクロマン、2,2,3,-トリメチル-3-(3,5-ジブロモ-4ヒドロキシフェニル) -6-ブロモクロマン、2,2,3-トリメチル-3-(3,5-ジブロモ-4ヒドロキシフェニル) -6,8-ジブロモクロマンなどを挙げることができ、このうちでは特に2,2,3-トリメチル-3-(4ヒドロキシフェニル)クロマンが好ましく；(5-3)で表される基を導入し得る化合物として2,4,4-トリメチル-2-(2ヒドロキシフェニル)クロマン、2,4,4,6-テトラメチル-2-(3,5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)クロマン、2,3,4-トリメチル-4-エチル-2-(3,5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル) -7-ノニル-クロマン、2,4,4-トリメチル-2-(3,5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル) -6-エチルクロマン、2,4,4,6,8-ペンタメチル-2-(3,5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル) -6-エチルクロマン、2,4,4-トリメチル-2-(3-ブロモ-2-ヒドロキシフェニル)クロマン、2,4,4-トリメチル-2-(3-ブロモ-2-ヒドロキシフェニル) -6-ブロモクロマン、2,4,4-トリメチル-2-(3,5-ジブロモ-2-ヒドロキシフェニル) -6-ブロモクロマン、2,4,4-トリメチル-2-(3,5-ジブロモ-2-ヒドロキシフェニル) -6,8-ジブロモクロマン等を挙げることができ、このうちでは特に2,4,4-トリメチル-2-2-(ヒドロキシフェニル)クロマンが好ましく；(5-4)で表される基を導入し得る化合物として2,4,4-トリメチル-2-(4ヒドロキシフェニル)クロマン、2,4,4,6-テトラメチル-2-(3,5-ジメチル-4ヒドロキシフェニル)クロマン、2,4,4-トリエチル-2-(4ヒドロキシフェニル)クロマン、2,3,4-トリメチル-4-エチル-2-(3,5-ジメチル-4ヒドロキシフェニル) -7-ノニル-クロマン、2,4,4-トリメチル-2-(3,5-ジエチル-4ヒドロキシフェニル) -6-エチル-クロマン、2,4,4-トリメチル-2-(3-ブロモ-4ヒドロキシフェニル)クロマン、2,4,4-トリメチル-2-(3-ブロモ-4ヒドロキシフェニル) -6-ブロモクロマン、2,4,4-トリメチル-2-(3,5-ジブロモ-4ヒドロキシフェニル) -6-ブロモクロマン、2,4,4-

50

12

トリメチル-2-(3,5-ジブロモ-4ヒドロキシフェニル) -6,8-ジブロモクロマン等を挙げることができ、このうちでは特に2,4,4-トリメチル-2-(4ヒドロキシフェニル)クロマンが好ましい。

【0038】上記において、芳香環または脂肪族環は、ハロゲン、炭素原子数1～9のアルキル基でさらに置換されていても良い。これら化合物は単独で用いてもよく、また、二種以上を組み合わせて用いても良い。

【0039】好ましくは、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して1.00～1.30モル、特に1.01～1.20モルの量の炭酸ジエステルを使用し、触媒の存在下で両者を反応させる。

【0040】触媒としては、例えば本願出願人が特開平4-175368号明細書において提案した化合物を用いることができる。例として、(a)アルカリ金属およびアルカリ土類金属などの金属の有機酸塩、無機酸塩、酸化物、水酸化物、水素化物またはアルコラートなどを使用するのが好ましい。それら化合物の具体例として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、水酸化ホウ素ナトリウム、水酸化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二リチウム、ビスフェノールAの二ナトリウム塩、二カリウム塩、二リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等；水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸ストロンチウム等を挙げる事ができるが、これらに限定されない。これらの化合物は単独で用いてもよく、また、二種以上を組み合わせても良い。これらアルカリ金属化合物及び／またはアルカリ土類金属化合物は、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、好ましくは 10^{-8} ～ 10^{-3} モル、より好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-6} モル、特に好ましくは 10^{-7} ～ 8×10^{-7} モルの量にて使用する。

【0041】また、触媒として、上記アルカリ金属化合物及び／またはアルカリ土類金属化合物と共に、(b)塩基性化合物を用いても良い。塩基性化合物の例として、例えば窒素化合物、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシドなどの、ア

ルキル、アリール、アルアリール基を有するアンモニウムヒドロキシド類；トリメチレンアミン、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミンなどの三級アミン類；メチル基、エチル基などのアルキル基、フェニル基、トルイル基などのアリール基等を有する二級または一級のアミン類；アンモニア；テトラメチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート等の塩基性塩などを挙げることができるが、これらに限定されない。これらのうち、アンモニウムヒドロキシド類が特に好ましい。これらの塩基性化合物は、単独で使用されてもよく、また、二種以上組み合わせて用いられても良い。

【0042】本発明における成分(B)では、触媒として、上記の(a)アルカリ金属化合物及び/またはアルカリ土類金属化合物、及び(b)含窒素塩基性化合物からなる組み合わせを用いることにより、高分子量のポリカーボネートを高い重合活性で得ることができる。

【0043】あるいは、触媒として、(a)アルカリ金属化合物及び/またはアルカリ土類金属化合物、(b)含窒素塩基性化合物、及び(c)ホウ酸またはホウ酸エステルの少なくともいずれか一方からなる組み合わせ等を用いることができる。このような組み合わせからなる触媒を用いる場合、(a)アルカリ金属化合物及び/またはアルカリ土類金属化合物を上記したような量で用い、(b)含窒素塩基性化合物を、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して $10^{-6} \sim 10^{-1}$ モル、特に $10^{-5} \sim 10^{-2}$ モルの量で用いる事が好ましい。(c)ホウ酸またはホウ酸エ斯特尔としては、次の一般式



(ここで、R'は水素原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基または芳香族炭化水素基であり、n'は1～3の整数である。)で表される化合物が好ましく、例として、ホウ酸、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリヘプチル、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリトリル、ホウ酸トリナフチルなどを挙げる事ができる。この中ではホウ酸トリフェニルが特に好ましい。これら(c)ホウ酸またはホウ酸エ斯特尔を上記(a)、(b)と共に触媒として使用する場合、その量は芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して $10^{-6} \sim 10^{-1}$ モル、特に $10^{-5} \sim 10^{-2}$ モルとするのが好ましい。

【0044】溶融重合反応の際の温度、圧力等の条件は任意であり、公知の慣用の条件を用いる事ができる。具体的には、第一段目の反応を好ましくは80～250°C、より好ましくは100～230°C、特に好ましくは120～190°Cの温度で、好ましくは0～5時間、より好ましくは0～4時間、特に好ましくは0.25～3時間、常圧で行う。次いで、反応系を減圧にしながら反

応温度を高めて芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの反応を行い、最終的には0.05～5mmHgの減圧下で240～320°Cの温度で芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの反応を行うのが好ましい。

【0045】上記のような芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの反応は、連続式で行ってもよく、バッチ式で行っても良い。また、上記反応を行う際に使用する反応装置は、槽型であっても、管型であっても、塔型であっても良い。

【0046】本発明にかかる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物におけるポリカーボネートの配合比は、その特性を良好に發揮する範囲として、上述の90～40重量部が望ましい。また、本発明にかかる樹脂組成物による最終成形品の製造は、射出成形、押出し成形、プロー成形、圧縮成形等の通常の成形手段を適用することができます。

【0047】なお、本発明にかかる難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物には、上記添加物に加えて、グラスファイバー、カーボンファイバー、金属ウィスカ、タルク、クレー、マイカ等のような補強剤を始め、カーボンブラック、炭酸カルシウム、ガラスピースのような充填剤、バラフィンワックス、シリコンオイル等のような滑剤、ヒンダードフェノールその他の酸化防止剤、エポキシ系のモノマー、トリアジン系などの耐候性付与剤、酸化チタン(TiO₂)その他の顔料等周知の添加物を配合することができる。

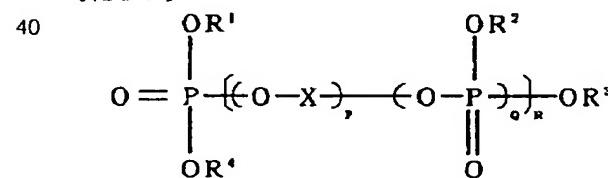
【0048】また、他に、ここに示した以外のポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリエチレン・プロピレン共重合体などのポリマーを併用することもできる。

【0049】本発明にかかるポリカーボネート系樹脂組成物に使用する成分(C)の難燃剤としては、リン酸系難燃剤、ハロゲン系難燃剤またはブロム化化合物系難燃剤を2～20重量部使用することができる。2重量部より少ないと難燃性向上に効果が無く、20重量部より多いと、組成物の物性を損なうおそれがある。

【0050】リン酸系難燃剤としては、次式

【0051】

【化10】



(ここでR¹、R²、R³及びR'は、それぞれ独立して、水素原子または有機基を表わすが、R¹=R²=R³=R'=Hの場合を除く。X'は2価以上の有機基を表わし、pは0または1であり、qは1以上、例えば30以下の整数、rは0以上の整数を表わす。)で示されるリン酸

エステル系化合物が挙げられる。しかし、これらに限定されるものではない。

【0052】上記式(化10)において、有機基とは、例えば、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基等が挙げられる。また、置換されている場合、置換基としては例えばアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ハロゲン化アリール基等が挙げられ、またこれ等の置換基を組み合わせた基(例えばアリールアルコキシアルキル基等)またはこれ等の置換基を酸素原子、イオウ原子、窒素原子等により結合して組み合わせた基(例えば、アリールスルホニルアリール基等)を置換基として用いてよい。また、2価以上の有機基とは上記した有機基から、炭素原子に結合している水素原子の1個以上を除いてできる2価以上の基を意味する。例えば、アルキレン基、及び好ましくは(置換)フェニレン基、多核フェノール類、例えばビスフェノール類から誘導されるものが挙げられ、2以上の遊離原子価の相対的位置は任意である。特に好ましいものとして、ヒドロキノン、レゾルシノール、ジフェニロールメタン、ジフェニロールジメチルメタン、ジヒドロキシジフェニル、p,p'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ジヒドロキシナフタレン等が挙げられる。

【0053】具体的なリン酸エステル系化合物の例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルfosfate、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジイソプロピルフェニルホスフェート、トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(クロロプロピル)ホスフェート、ビス(2,3-ジプロモプロピル)-2,3-ジクロロプロピルホスフェート、トリス(2,3-ジプロモプロピル)ホスフェート、およびビス(クロロプロピル)モノオクチルホスフェート、R¹-R¹がアルコキシ例えばメトキシ、エトキシおよびプロポキシ、または好ましくは(置換)フェノキシ例えばフェノキシ、メチル(置換)フェノキシであるところのビスフェノールAビスホスフェート、ヒドロキノンビスホスフェート、レゾルシンビスホスフェート、トリオキシベンゼントリホスフェートなどのポリホスフェート、好ましくはトリフェニルホスフェート及び各種ポリホスフェートである。

【0054】また、ハロゲン系難燃剤としては、プロム化エボキシまたはプロム化ポリカーボネート(テトラブロモビスフェノールAとビスフェノールAを含む共重合体)が適している。

【0055】さらに、本発明における成分(D)のポリ

テトラフルオロエチレン(以下、PTFEとも略記する)は、四フッ化エチレンを重合して得られる、代表的なフッ素樹脂に属するポリマーである。高い耐薬品性を示し、260°Cでの長期使用が可能な高耐熱性、低摩擦性等の特徴がある。このポリテトラフルオロエチレンは、上述のような配合比、0.1~1.0重量部において、上記の難燃剤と相まって相乗的に作用し、所期の目的を達成するため機能する。0.1重量部より少ないと、効果が顕れない。また、1.0重量部より多いと、組成物の物性を低下させことがある。

【0056】

【発明の実施の形態】以下、実施例に即して本発明をさらに開示する。なお、実施例中の「部」は重量部を示す。

【0057】本発明にかかる熱可塑性樹脂組成物の実施に当たり使用した材料は、以下のようなものである。

【0058】液晶ポリマーLCP(1)としては、ロッドラン LC5000(商標、ユニチカ(株)製)を使用した。

20 【0059】また、LCP(2)としては、VECTR A A950(商標、ポリプラスチックス(株)製)を使用した。

【0060】ポリカーボネートPC(60)は、60%フェノール性末端基を有し、低末端封止であるLXポリカーボネート(商品名:日本ジーイープラスチックス(株)製)を使用した。

【0061】難燃剤のFR(1)であるリン酸系難燃剤としては、フェニルレゾルシンポリホスフェートCR733(商標:大八化学株式会社製)を用いた。

30 【0062】また、プロム化化合物系難燃剤としては、FR(2)としてプロム化エボキシPlattherm P-16(商標:大日本インキ化学工業(株)製)ならびにFR(3)としてプロム化ポリカーボネート(Br=25重量%:GEプラスチックス(米国)製)を使用した。

【0063】第1のポリテトラフルオロエチレンPTFE(1)としては、テフロン30J(商標:三井デュボンフロロケミカル(株)製)を使用した。また、第2のPTFE(2)としては、PTFE20重量%をポリカーボネートに混合したもの(GEプラスチックス(米国)製)を使用した。しかし、本発明はこれ等使用材料によって限定されるものではない。

【0064】上述の各材料を用い、東芝機械(株)製の二軸押出機により、押出し条件を、スクリュー回転数200 rpm、バレル温度270~280°Cとして押出しを行ない、所定長さに切断してペレットを製造した。

【0065】このように製造されたペレットを用い、東洋機械金属(株)製の80t射出成形機により難燃性試験用の試験片を成形した。成形条件は、バレル温度260°C、金型温度50°Cに設定した。

【0066】難燃性試験は、UL 94/V0, VI, VIIに準拠した試験を行なった。5個の試験片を、アンダーライターズラボラトリーインコーポレーションのブレーン94"材料分類のための燃焼試験"（以下、UL-94という）に示される試験方法に従って、厚み1/16インチで試験した。この試験方法により、供試材料を、5個の資料の結果に基づいてUL-94 V-0, V-I, V-IIのいずれかの等級に評価した。UL-94についての各Vの等級の基準は概略以下の通りである。

【0067】V-0: 点火炎を取り除いた後の平均火炎保持時間が5秒以下であり、かつ全試料とも脱脂綿に着火する微粒炎を落下しない。

* V-I: 点火炎を取り除いた後の平均火炎保持時間が2.5秒以下であり、かつ全試料とも脱脂綿に着火する微粒炎を落下しない。

V-II: 点火炎を取り除いた後の平均火炎保持時間が2.5秒以下であり、かつこれ等の試料が脱脂綿に着火する微粒炎を落下する。

【0068】また、引っ張り強度の試験は、標準のASTM法に準じて実施した。組成物の成分比ならびに試験結果は、表1から表6に示す通りである。

10 【0069】

【表1】 組成および物性の比較

*

		比較例1	実施例1	実施例2
成 分 比	PC (60)	90	86	84
	LCP (1)	10	10	10
	難燃剤FR (1)		4	6
	PTFE (2)	1.0	1.0	1.0
物 性	UL 94, 1.6mm	HB	VI	V0
	UL 94, 0.8mm	HB	VII	V0
	FM, 1.6mm	40150	41300	41500
	MI, 1.2kg, 300°C	15.1	17.2	19.3

【0070】表1は、難燃剤としてリン酸エステル系難燃剤FR (1)、PTTF (2)、ポリカーボネートを記述のような配合比としたもので、良好な難燃特性、優れた引っ張り延び特性を示し、かつ優れた流動性を示す組成物が得られた。

【0071】表2は、難燃剤としてプロム化エポキシ系

※難燃剤FR (2)、PTFE (2)、ポリカーボネートを記述のような配合比としたもので、極めて良好な難燃特性、優れた引っ張り延び特性を示し、かつ比較的良好な流動性を示す組成物が得られた。

【0072】

【表2】 組成および物性の比較

		比較例2	実施例3	実施例4
成 分 比	PC (60)	90	86	84
	LCP (1)	10	10	10
	難燃剤FR (2)		4	6
	PTFE (2)	1.0	1.0	1.0
物 性	UL 94, 1.6mm	HB	V0	V0
	UL 94, 0.8mm	HB	VII	VI
	FM, 1.6mm	40150	40230	40210
	MI, 1.2kg, 300°C	15.1	14.9	14.8

【0073】表3は、難燃剤としてプロム化ポリカーボネート系難燃剤FR (3)、PTFE (1)、ポリカーボネートを記述のような配合比としたもので、良好な難燃特性、優れた引っ張り延び特性を示し、かつ優れたH 50

DTを示す組成物が得られたことが示されている。

【0074】

【表3】 組成および物性の比較

		比較例 3	実施例 5	実施例 6	実施例 7
成 分 比	PC (60)	90	86	84	81
	LCP (1)	10	10	10	10
	難燃剤FR (3)		4	6	9
	PTFE (1)	0.5	0.5	0.5	0.5
物 性	UL94, 1.6mm	HB	VI	V0	V0
	UL94, 0.8mm	HB	VII	VI	V0
	FM, 1.6mm	40150	40170	40230	40180
	HDT, 18.6kg/cm ²	141	141	141	141

【0075】表4は、難燃剤としてリン酸エステル系難燃剤FR (1)、PTFE (1)、ポリカーボネートに對して、液晶ポリマーLCP (1)とは異なる構造を有するLCP (2)を記述のよきな配合比としたもので、*

* 良好な難燃特性、優れた引っ張り延び特性を示し、かつ優れたHDTを示す組成物が得られた。

【0076】

【表4】 組成および物性の比較

		比較例 4	実施例 8	実施例 9
成 分 比	PC (60)	90	86	84
	LCP (2)	10	10	10
	難燃剤FR (1)		4	6
	PTFE (2)	1.0	1.0	1.0
物 性	UL94, 1.6mm	HB	VI	V0
	UL94, 0.8mm	HB	VII	V0
	FM, 1.6mm	37860	38240	39650
性	MI, 1.2kg, 300°C	15.6	17.3	19.5

【0077】

【発明の効果】本発明にかかる難燃性ポリカーボネート系樹脂組成物により得られた成形品の物性は、従来品に比して優れた難燃特性を示し、さらに耐衝撃性並びに引っ張り特性共に優れたものとなる。

【0078】このように良好な物性、特に高い韌性を備

えていることから、小形かつ軽量化の要請の強い、携帯形の機器類、例えば、いわゆるノート形のパソコンコンピュータやワードプロセッサ、ハンディターミナル、小形携帯電話、PHP (パソコンハンディホン) 等の薄肉ハウジングやシャーシ等多くの用途への適用が期待できる。